

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告  
昭 43-25335  
公 告 昭 43.11.1  
(全19頁)

13 C 11 (25 J 0)  
(25 A 1) (21 B 3)  
(16 C 31) (24 B 4)  
(25 H 09) (116 B 01)  
(48 D 9) (103 B 6)  
(25 N 231) (104 A 5)

赤外線吸収剤

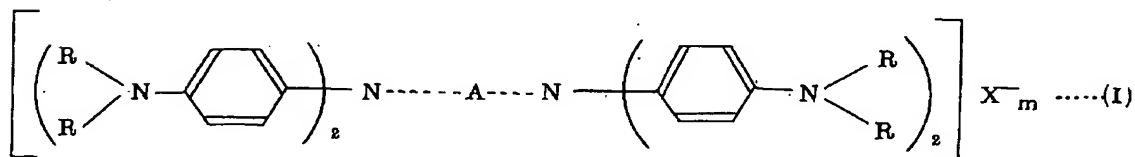
特 願 昭 39-27467  
出 願 日 昭 39.5.16  
優先権主張 1963.5.16 (アメリカ国)  
281056  
1963.5.16 (アメリカ国)  
281059  
1963.7.16 (アメリカ国)  
295524  
1963.12.26 (アメリカ  
国) 333728  
1963.12.26 (アメリカ  
国) 333729  
発 明 者 ビーター・ヴィンセント・スュー  
スイー  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
州ミドルセックス・スターリット  
ドライブ17

※発 明 者 ノーマ・アン・ウエストン  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
州サマーヴィル・マーサーストリ  
ート171  
出 願 人 アメリカン・サイアナミッド・カ  
ンパニー  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
州タウンシップ・オブ・ウエイン・  
バーダンアヴィニュー  
代 表 者 ジェイムス・エドウィン・アーチ  
ヤー  
代 理 人 弁理士 田丸巖

発明の詳細な説明

本発明は新種化合物N, N, N', N'-テトラキ  
ス(p-置換フェニル)-p-フェニレンジアミ  
ン類、ベンジジン類およびそれらのアルミニウム塩、  
ジイモニウム塩に関するものである。

さらに詳説するならば本発明は一般式(I)



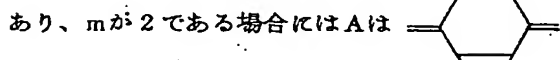
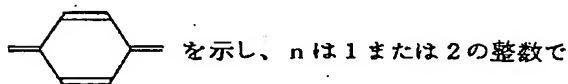
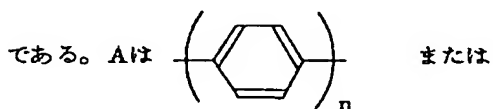
によつて示される化合物を有効成分として含有す  
る赤外線吸収組成物で式中Rは水素または低級ア  
ルキル基、Xはヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキ  
サフルオロアンチモン酸イオン、フッ化ホウ素酸  
イオンおよび過塩素酸イオンより成る群から選ば  
れる陰イオンであり、mは0または1, 2の整数

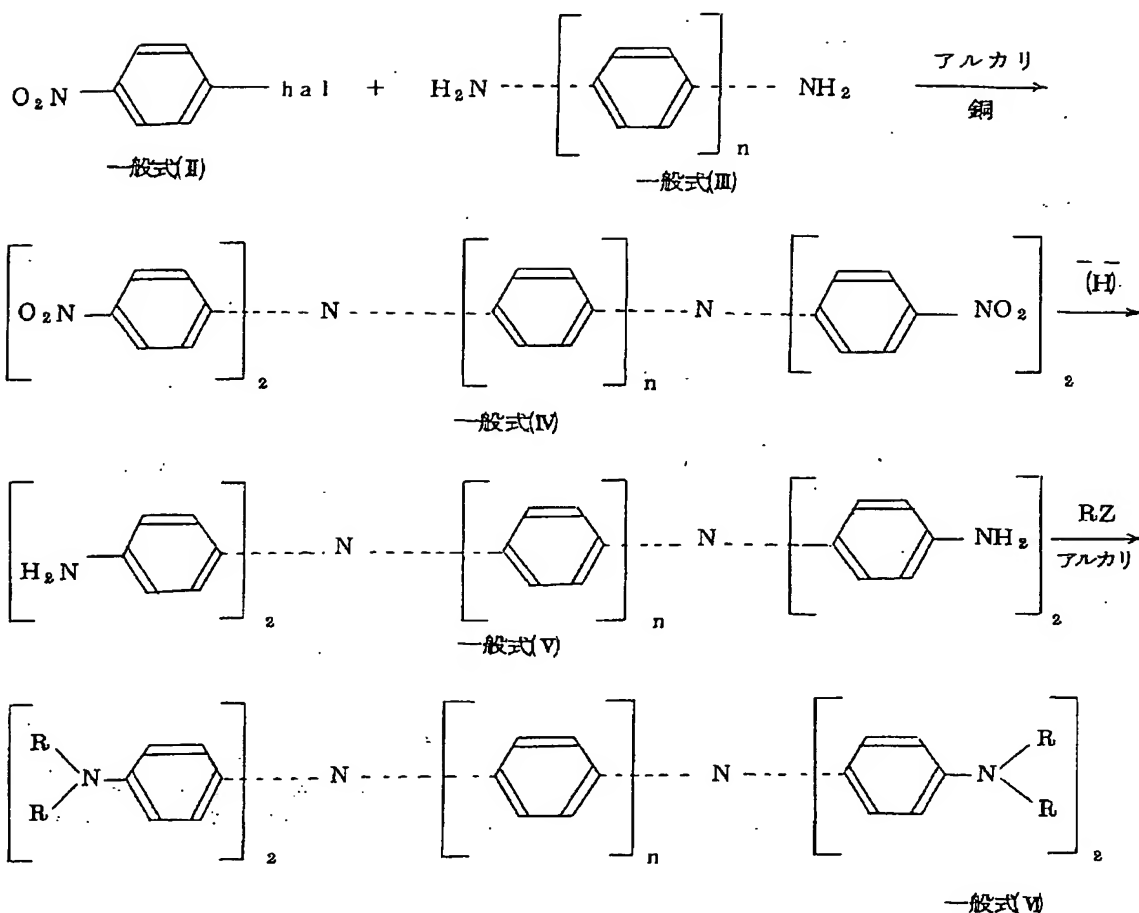
を示す。

一般式(I)のアミン類は、p-フェニレンジアミ  
ン類(n=1の場合)およびベンジジン類(n=2  
の場合)の2つのジアミノ化合物の相似的N, N'  
置換を行つた誘導体であることが明らかであろう。  
もし要望されるならば、使用上の影響はないが、  
フェニル基をさらに例えば低級アルキル基低級ア  
ルコキシ基、ハロゲン、水酸基のような基で置換  
することも可能である。

本発明のニトロ化合物すなわち(I)式に示すp-  
フェニレンジアミン類およびベンジジン類の置換体  
は次の反応方式(A)に示すように、入手容易な出発  
物質から製造し得る。

反応方式 (A)





製造方式中に示されるRおよびnは化学式(I)中のそれぞれと同一の意味をもつ記号である。

上記一般式(VI)におけるRは水素または低級アルキル基を示す。もし要望あればそれをさらに用途に関しては影響のない他の群で置換することも可能である。同様にフェニル基も低級アルキル基またはアルコキシ基ハロゲンまたは水酸基のようなもので置換可能である。

p-ニトロハロベンゼン(II式)を適当な溶媒例えばジメチルフオルムアミドが好適な溶媒であるが、これに溶解し、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのようなアルカリの存在下で、さらに好適な反応促進剤である銅粉の存在において、p-フェニレンジアミンまたはベンジジン(III式)と反応させることができる。

一般にp-ニトロハロゲンベンゼン類(II式)と称するものの例としては、p-ニトロクロロベンゼン、p-ニトロブromoベンゼン、p-ニトロヨードベンゼン、p-ニトロフルオロベンゼン、3,4-ジクロロニトロベンゼン、2-クロロー

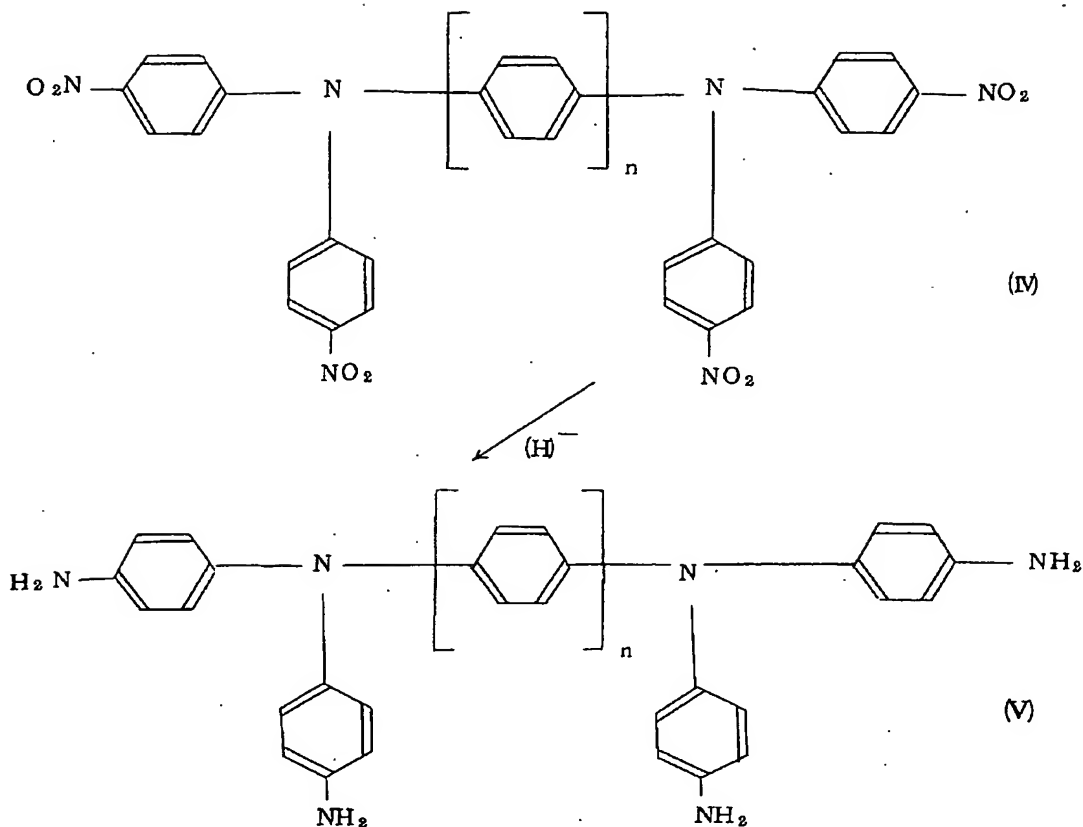
5-ニトロトルエン、2-クロロー5-ニトロエチルベンゼン、2-ニトロ5-ブromotoluen、2-クロロー5-ニトロアニソールのごときものがある。

一般にp-フェニレンジアミン類(III式のn=1の場合)と称するものの例としては、p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミンのごときものがある。またベンジン類(III式でn=2の場合)と称するものには、ベンジン、3,3'-ジクロロベンジン、o-トリジン、o-ジアニジン、m-トリジンのごときものがある。

(I)式におけるRが水素である化合物すなわちアミノ化合物は、(IV式)に示すニトロ化合物の還元によつて容易に作り得る。この操作は通常容易に適当なる溶媒中で触媒を用いる水素化によつて行われる。溶媒として特に良好なのはジメチルフオルムアミドであり、また触媒としては次に示す芳香族ニトロ化合物の水素化に用いる標準の触媒が利用される。それは木炭に付着させたパラジウムとラネーニッケルである。この反応を次の方式(B)に

よつて示す。

反応方式 (B)



すでに述べたように(I)式化合物のベンゼン核に、ハロゲン、低級アルキルまたはアルコキシ基などの不活性置換基を導入することは可能である。これらの置換体は、出発物質(II)、(IV)式)に対応する置換体を用いることによつて誘導し得る。またすでに述べたように一般式(IV)および(V)によつて示される2種の中間化合物は新化合物である。

(V)式に示すアミノ化合物を、アセトン水溶液のような適当な溶媒の中で方式(A)に記した反応試薬RZと反応させる。このRZで表わされる化合物は塩化メチル、ヨ一化エチル、臭化プロピル、ヨ一化ブチル、臭化ヘキシル、臭化オクチル、臭化ドデシルおよびその類型物のようなハロゲン化アルキルまたは硫酸メチル、硫酸エチルおよびその類型物のような硫酸アルキル、またはp-トルエンスルホン酸メチルのような芳香族スルホン酸アルキルである。また臭化アリルのようなハロゲン化アリルも使用できる。炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのようなアルカリまたはアルカリ性塩もまた通常使用される。反応物の量の割合と反応条件は、アミノ基中にアルキル基が1個また

は2個導入されることを目途として定められる。

(V)式の化合物(アミノ化合物)は酸化によつて(I)式の塩に転化することができる。これは(V)式に示すp-フェニレンジアミンまたはベンジジン化合物を、有機溶媒溶液中で適当な酸の銀塩と反応させることによつて行われる。

反応溶媒としてはジメチルフォルムアミドが良好で、この他アセトンのときものも使用し得る。銀塩として使用し得るものは次のように広範囲である。過塩素酸塩( $\text{ClO}_4^-$ )、フッ化ホウ素酸塩( $\text{BF}_4^-$ )、トリクロル酢酸塩( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ )、トリフルオロ酢酸塩( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ )、ピクリン酸塩( $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ )、ヘキサフルオロ砒酸塩( $\text{AsF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸塩( $\text{SbF}_6^-$ )、ベンゼンスルホン酸塩( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ )、エンタンスルホン酸塩( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ )、リン酸塩( $\text{PO}_4^{3-}$ )、硫酸塩( $\text{SO}_4^{2-}$ )、塩化物( $\text{Cl}^-$ )およびその類型物。

一般式(I)のアミニウム塩およびジイモニウム塩は、(V)式のジアミノ化合物の2系列即ちp-フェニレンジアミン類( $n=1$ )とベンジジン類( $n$

=2)の相似的N,N'置換誘導体である。いずれの系列もアミノ基の1つが酸化されると(I式における $m=1$ の場合)アミニウム陽イオンを形成する。

トリス(p-ジアルキルアミノフェニル)アミニウム塩のような種々のアミニウム化合物は、スペクトルの赤外領域の透過を減少させるべき基体として有効であることが従来知られている。これらの塩は近赤外部に強い吸収を示すが、その吸収の極大は $960\text{ }\mu\text{m}$ 付近である。これよりも長波長の近赤外に広い吸収を有する適当な物質が要求されているが、今まで存在しなかつた。本発明はこのような広い吸収帯をもつ物質を見出すことを目的として行われたものである。

この目的は本発明による(I式)に示す化合物を使用することによつて達成される。本発明の化合物の近赤外部吸収は従前に知られている物質のそれよりも長波長に広範囲に行われるのでこの目的に極めて有効である。その吸収は波長約 $1000\text{ }\mu\text{m}$

$\mu\text{m}$ から約 $1800\text{ }\mu\text{m}$ に至るものである。また本発明の化合物の多数のものはこれよりも短波長の近赤外部に吸収を有し、可視部においては有用な透過能力を持つ。

太陽の輻射エネルギーは普通近赤外部、可視部、近赤外部の三部に分類される。この三部をあわせると、 $0.290\text{ }\mu$ から $5.0\text{ }\mu$ までの波長域を占める。便宜上 $0.300\sim 0.400\text{ }\mu$ を近紫外部とし、 $0.400\sim 0.700\text{ }\mu$ を可視部とし $0.700\sim 5.0\text{ }\mu$ を近赤外部とする。

太陽からの熱は主として近赤外部輻射エネルギーによるもので、タングステンフィラメント、蛍光灯、炭素弧光その他の高温物体も、これと同様に近赤外部に輻射エネルギーを有する。この近赤外部の波長範囲は実際的には $0.7\sim 0.5\text{ }\mu$ とされている。太陽または電灯からの輻射エネルギーの半量以上は近赤外部に含まれる。これらの状況を第1表に示す。

第 1 表  
輻射エネルギーの分布状況

	輻射エネルギー %			
	$0.3\sim 0.4\text{ }\mu$	$0.4\sim 0.7\text{ }\mu$	$0.6\sim 1.6\text{ }\mu$	$0.7\text{ }\mu$ 以上
太陽光線(地球に達するもの)	5	42	54	53
タングステンランプ(500W)	0.1	10	53	90
螢 光 灯	5	35	28	60
炭素繊維条ヒーター	0	1	28	99
無発光ヒーター	0	0	1.3	100

第1表で見られるように、普通の光源は照光に役立つというよりは、輻射を受ける物体に熱を発生させる作用を行うことが明らかである。

また第2表に太陽の輻射エネルギーの波長域別分布状況を示す。

1.3-1.6	4.5	8.5
1.6-1.9	4.5	8.5
1.9-2.7	5	9.5
2.7以上	4	7.5

第 2 表  
太陽輻射エネルギーの分布

範囲( $\mu$ )	全エネルギーの分布 %	赤外部の分布 %
0.3-0.4	5	—
0.4-0.7	42	—
0.7-1.0	23	43.5
1.0-1.3	12	22.5

第2表によれば、太陽輻射線の赤外部の大部分のエネルギーは $0.7\sim 2.0\text{ }\mu$ の範囲に輻射されていて、さらに $0.7\sim 1.3\text{ }\mu$ の範囲には $9\%$ が包含されていることが明らかである。

また第2表によれば全赤外輻射の $43\sim 44\%$ は可視部の上限である $0.7\text{ }\mu$ に近接した近赤外の区域に存在する。従つて本発明の目的として特に考慮すべき波長区域は約 $0.65\text{ }\mu$ から約 $1.3\text{ }\mu$ までである。以下の考察においてはこの区域を近赤外

部として表わす。

多くの場合、可視部の透過率を左程低下せしめることなく近赤外部の輻射を遮断することが望ましい。従来可視光線の大部分を透過せしめて同時に熱線を含む赤外線特に近赤外部に対して半不透明である物質の利用の提案は多数存在する。これらに該当するものには、陽除け眼鏡、溶接用眼鏡、その他の保護フィルター、遮断窓、テレビ用フィルター、投影用レンズなどである。これらの大部分の目的は近赤外部の有害な影響から人間の眼を保護することにある。

経験的に明らかな事実として、例えば陽除け眼鏡においては、 $0.65\mu$ 以下の可視光線の透過率は少なくとも10%は必要で、また人間の眼を保護するために約 $0.65\mu$ から約 $0.75\mu$ までの範囲では透過率が40%以下であり、約 $0.75\mu$ から約 $0.95\mu$ までの範囲では10%を越えぬことが必要である。出来得れば可視光線の透過率は20%以上が好ましく近赤外の上記2区域での透過率は、それぞれ5%以下1%以下が好ましい。

光学用保護フィルターの可視部についての透過率は、その使用目的によつて種々であるが、多くの場合近赤外部の透過率は上記の限度を越えぬことが必要である。この原則は例えば溶接用眼鏡から窓硝子に至る広範囲の眼を保護する器具についてのみでなく、投影レンズの場合のように物体の保護の場合でも必要である。従つて保護用として利用されるフィルターの性能として最高に望ましいのは約 $0.65\mu$ 以下を比較的よく透過させると同時に約 $0.65\mu$ 以上の透過を最小にすることである。勿論ある波長を区切つて一方を完全遮断することは不可能であるが、本発明の目的は、約 $0.65\mu$ の波長の付近の最も狭い幅で、できるだけ鋭い遮断を行うことを目的としている。

種々の有機可塑性基体は、一般に可視部の透過率が良好である。説明のためにその例を挙げると、硝酸セルローズ、酢酸セルローズおよびその類型物、再生セルローズ、エチルおよびメチルセルローズのようなセルローズエーテル等のセルローズ誘導体。

ポリスチレンその自身および種々のスチレン置換体例えば *o*-*m*-および *p*-メチルスチレンのような環置換スチレンおよび  $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレンのような側鎖置換スチレンの重合体および共重合体および他の種々のビニリデン重合体、共重合体。

種々のビニル重合体および共重合体例えばポリビニルブチラールおよびポリビニルアセタール、ポ

リ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルおよびその加水分解成生物、ポリ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルとの共重合体など。

種々のアクリル樹脂、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、アクリロニトリルその他類型物質の重合体および共重合体。

ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレンおよび類型物質。

ポリカルボン酸とポリフェノールとの縮合で得られるポリエステルおよび不飽和カルボン酸を使用して得られる不飽和ポリエステルの誘導体および他のモノマーとアルキッドと反応させて得られる変形されたポリエステル。

炭酸アリルグリコールの重合体および種々の酸のアリルエステルを架橋モノマーとして用いた種々の共重合体。以上挙げた種々の基体の中、特に興味ありまた適当であるのは、酢酸セルローズ、メタアクリル酸メチル、ポリスチレン、炭酸アリルグリコール重合体である。

これらの基体の種々の波長における透過率は、それぞれ互いに著しく異なっているが、そのままでは前記の保護フィルターの必要原則に合致しない。可視部透過率を低下させることなく、近赤外透過を低下させるには、これら基体にある種の付加物を加える必要がある。

本発明による化合物のアミニウム塩を、可塑性物質中に分散させあるいは適当な溶媒中に溶解して耐熱性を検した結果、約200℃までの温度に耐えることが明らかになった。約200℃の温度は上に列挙した諸種の基体を処理する際に、しばしば適用される温度である。したがつて、本発明の化合物は、このような使用法に適当な物質であると言ひ得る。

本発明の化合物は有機可塑性基体中に加えた場合に、光と熱に充分に耐える。

太陽または他の光源から輻射されるような輻射エネルギーの1000~2000 *mμ* の範囲を、透明樹脂で充分に吸収することは従来不可能であった。この波長範囲は太陽白熱灯およびその他の光源からの赤外部の中で相当に大きな部分である。

本化合物を使用する場合には、適当な樹脂中に混合するか、あるいは樹脂または硝子のような透明な基体表面に付着させる。例えば溶液を型に流し込む、浸漬する、加熱混和する、塗着する、染色するなどの数種の既知の方法でこれを行うことができる。この化合物の塩を含有する有機可塑性

物質は、適当な形の品物例えば板やシートに成形することが出来る。

如何なる方法によつても、本化合物の塩は基体の中に分散させてあるいは表面上あるいは表面の近くの層として、基体と共同作用を行うことが出来る。どの方法を選択するかは、使用する目的と基体と塩類とを結合させる物理的方法によつて決定される。

上記の方法は保護すべき物体自身に購ずることもできるが、また保護すべき物体と赤外線輻射源との間に介在すべき遮蔽物を作る場合にも使用し得る。後者の場合には塩と有機基体とを結合して比較的うすい層またはシート形の遮蔽層に作るのが通例である。基体を保護するためにあるいは他の対象物を保護すべき遮蔽物を作るために、ガラスまたは成形樹脂の表面に塩を適当な展色剤と共に塗着して目的を達することもできる。

本発明の化合物をこのような目的に使用する場合の量の限度については簡単に指示することはできない。一般に最大限度は単に経済的な制約によつて定まるのである。最小限度は、その塩が基体中に均質に分散しているかまたはその基体または他の基体の遮蔽層中に濃縮されているかによつて異なってくる。前者の場合すなわち基体中に分散させてこの基体を保護する場合には基体中最少限約0.005%（重量）存在することを要する。遮蔽層中に濃縮させてある場合には、厚さ1mmの基体表面積1平方呎につき約0.01gの塩が存在することを要する。

本発明の化合物は可視部を透過し同時に赤外部を吸収する性質を有するために種々の用途に使用し得るが、その赤外部吸収の機能による用途は次の3つの分野に分類することができる。

第一の用途分類は、本化合物の赤外部吸収機能によつて、本化合物を内部分散の状態に含有している基体中に、または表面分散の状態に含有している基体中に赤外線が透過しないことによる利用の分野で、ここに挙げられるものは可視光線を透過し同時に赤外輻射から眼を保護することが望まれる所の日除け眼鏡、溶接用塵除け眼鏡または楯、宇宙飛行士の面、消防士用防火服の顔当てなどである。またこの化合物を透明樹脂フィルムまたはシートに合わせ用いて、可視輻射を透過しつつしかも赤外線を遮断し熱の蓄積を防ぐ目的で建物、温室、自動車、航空機、船などの窓、扉、明り取りに利用し得る。これらの用途では本化合物を固体樹脂中または表面上に分散させるかまたはうす

い樹脂フィルム中に分散させてこれを単独にあるいは硝子または樹脂のようなものに付着させて使用する。例えば自動車の安全硝子風除けでは、二枚の硝子板の間に赤外吸収樹脂層を挟まさせる。また店舗、事務所、住宅の窓では、本化合物を含有する樹脂フィルムを硝子に接着させるかまたは通常の日除けのように窓の内側に吊り下げて、不用の時は巻き上げるようにすることができる。日除け眼鏡、航空機窓、天井の明り取りではそれを構成する樹脂に本化合物を内部に均質にあるいは片表面に隣接した遮蔽層中に濃縮させて使用する。

第二の用途分類では、本化合物が赤外線を吸収して本化合物を含有する物質中に熱をたくわえ温度を上昇させる作用を行う機能の利用の分野である。例えば天然または合成繊維に本化合物を添加してこれを衣服とすれば、明色であつても寒冷地で温かになる衣服が得られる。また水または他の液体を太陽熱または他の輻射熱源であたため蒸発する場合に、本化合物を水に溶解するかまたは本化合物を含む樹脂粒、樹脂片、樹脂フィルムを水または他の液体中に投入すれば、蒸発速度が増加し、蒸留水の製造、塩分の濃縮または塩の回収に有効である。また種々の物質の色を変化させずに乾燥速度を高める用途例えば色インク、塗料、エナメル、海水着等に利用できる。同様に重合させるべき物質に添加して赤外線下の重合速度を増加させることができる。またインク、塗料、エナメル等に本化合物の異なる量を添加して、これを品物に塗布した時、色調の差による乾燥速度の差を調節して、均質に容易に経済的に操作できるようにすることができる。

現在広まりつつある印刷法に、紙または他の基層上に調合粉末インキを置き、これを赤外線加熱によつて熔融させる方式がある。ある種の複製および複写法では、赤外線吸収体としてまた紙上の像を明確にするためにカーボンブラックと樹脂とを含有する調合粉末インキを、金属板上に静電吸着させてこれを紙に転写するかまたは特殊塗被された紙に直接に静電吸着させる。現在この方法では黒インクだけが用いられる。本化合物の赤外線吸収性を利用すれば、種々の顔料がこの印刷法に適用可能となる。また挨拶カード、マッチ箱、名刺その他に用うる「浮き上げ印刷」には粉末インキが用いられるが、この印刷操作は紙の上に所要の意匠を粘着剤で印刷し、次に粉末インキを塗被して粘着剤の部分に付着させ、次に全体に赤外線照射によつて粉末インキを熔融固定させる。本化合物

をこの粉末インクに利用すれば、赤外線熱量を節減し、粉末インクが定着するまでの間に紙が過熱によつて焦げる危険なしに、インクの色を広範囲に選ぶことができる。従つて暗色の生地紙上に明色の印刷を生地が焦げる恐れなく焼着け印刷することが可能になる。

サーモファックス (Thermofax) 法のような熱写真法では、赤外線照射による現像のために、熱線に感光し易い物質を塗被した紙が使用される。本化合物をこの塗被剤に添加すると、生地と印刷像との対照を失わずに熱線感度を上昇させ、操作温度を下げ、操作時間を短縮することができる。

マイクロカプセル法は、直径1~200 $\mu$ の小球状樹脂物質 (天然またはメタクリル酸メチル重合体のような合成樹脂) 中に物質を包み込む方法である。小球の外被はカプセルの壁が機械的な手段例えば圧力または輻射線を照射することによつて破れるまで内容物を別々の球の中に分離した状態で保つ。本化合物をカプセル壁の樹脂に添加すると、壁は赤外線照射に対し敏感になり従つて破れ易くなり、球を破裂させるための赤外線照射の強さおよび時間を少なくすることに役立つ。またカプセルの壁に添加する本化合物の量を変えると、異なる輻射量によつて破裂することになり、添加量を種々に変えたカプセルを混合したものに赤外線を照射して破裂状況を調査すれば、局部的照射量の比較記録を得ることができる。

さらに、本化合物を熱線検知素子に塗布すると検知素子の感度を増大させるので、素子から伝達される電流または電圧を増幅する機構を簡略化することができる。例えば火災検知器に適用すれば炎に対してさらに敏感になる。また熱線に対する検知素子を有する自記装置あるいは伝達装置に応用すれば、これをさらに感度高いものとすることができる。

第三の分類はこの化合物が種々の機構の組み合わせによつて作用する場合の用途である。この分※

※ 類に属する例として、本化合物を添加した色インクで「サーモファックス」のような複写装置用原紙を書けば、赤外吸収が良好なので従来のカーボンブラックを使つた黒インクの代わりに使用できて便利である。また赤外線を利用して兵士、テント、偽装砲などを発見する暗視鏡は、赤外線照射して反射する赤外線を捕捉する装置であるが、顔クリーム衣服染料、その他の物体に本化合物を応用すると赤外線を吸収するために暗視鏡に像を生じない。また蒸気ラジエーター、熱水ラジエーター、壁ヒーター、床天井板等の無発光輻射表面の塗料中に本化合物を使用すると、塗料の色が明色であつてもまた金属顔料を含有していてもこれ等の物体から周囲の物体への熱輻射効率が高まる利点がある。

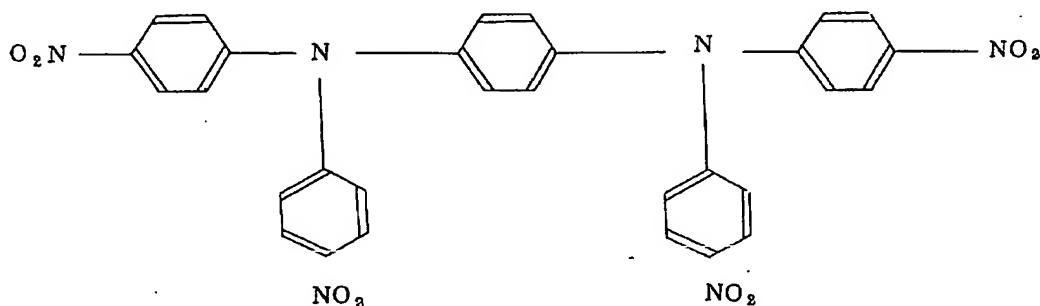
植物の生長速度は照射光線の波長に鋭敏に影響されるから、線源と植物との中間に本化合物を含有するシートまたはフィルムを置けば、植物の生長速度を調節することができる。例えばレタスの種子などの発芽は約650 $m\mu$ の光で最も促進され約730 $m\mu$ の光で最も抑制される。本化合物の種類を適当に選択し、フィルムまたはシート中の濃度を適当に選び、650 $m\mu$ の波長の光の大部分を透過せしめ730 $m\mu$ の輻射をほとんど吸収させることによつてこれ等植物の発芽速度を最大にすることができる。

以上は本化合物の多数の利用の中、いくつかを示したにすぎぬ。ここまで述べて来たこの化合物の性質および列挙した例から、この他の多数の用途が容易に見出されるであらう。

次にいくつかの参考例を示して本発明を説明する。特に記載がなければ部および100分率は重量に関する表示で、温度は摂氏をもつて示される。

#### 参考例 1

N, N, N', N'-テトラキス (p-ニトロフェニル) p-フェニレンジアミン



10.8部(0.1モル)のp-フェニレンジアミン、94.5部(0.6モル)のp-ニトロクロロベンゼン、31.7部(0.23モル)の炭酸カリウムと2部の銅粉とを150部のジメチルフォルムアミド中に加えて、攪拌しつつ48時間還流させる。混合物を濾過し固形物をジメチルフォルムアミド、水、アセトンにてよく洗浄後乾燥すると、融点387~390℃の赤褐色固体を約37部(理論量の59%)を得る。上記の8倍量を使用すると※

※76%の収率で熔点390℃の製品を得た。ニトロベンゼンから再結晶すると融点390~392℃で、次の分析値を与えた。

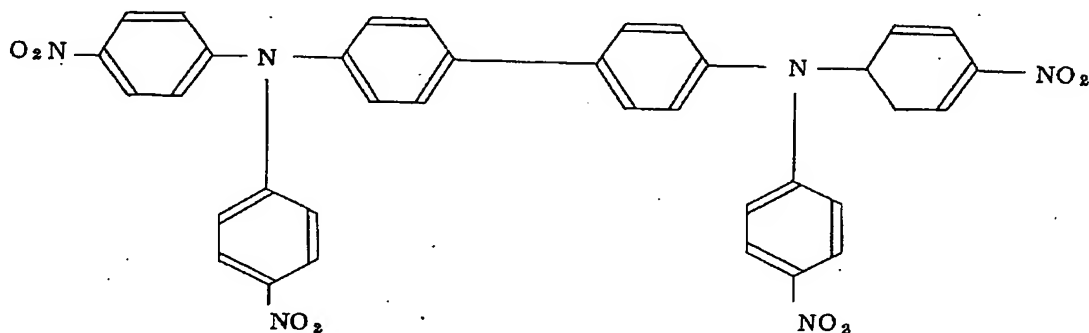
$C_{80}H_{20}N_6O_8$  としての

計算値 C, 60.8; H, 3.4; N, 14.2

分析値 C, 60.7; H, 3.5; N, 13.9

#### 参考例 2

N, N, N', N'-テトラキス(p-ニトロフェニルベンジジン)



9.2部(0.05モル)のベンジジン、47.3部(0.3モル)のp-ニトロクロロベンゼン、16.6部(0.12モル)の無水炭酸カリウム、1.0部の銅粉と75部のジメチルフォルムアミドを攪拌しつつ4日間還流させる。混合物を濾過しジメチルフォルムアミド、水、アセトンにてよく洗浄し乾燥すると融点370~374℃の橙色粉末約24.0★

★部(収率71%)を得る。

#### 参考例 3~11

参考例1または2の製造法におけるp-ニトロクロロベンゼン(Ⅱ式)とp-フェニレンジアミンまたはベンジジン(Ⅲ式)の代わりに種々の物質を使用する。第Ⅲ表にその出発物質と製品とを示す。

第 Ⅲ 表

出発物質

参考例  
番号

Ⅱ 式 の 物 質

Ⅲ 式 の 物 質

3	p-ニトロプロモベンゼン	p-フェニレンジアミン
4	p-ニトロヨードベンゼン	p-トルイレンジアミン
5	3,4-ジクロロニトロベンゼン	クロロ-p-フェニレンジアミン
6	3,4-ジクロロニトロベンゼン	ベンジジン
7	2-クロロ-5-ニトロトルエン	o-トルイジン
8	2-クロロ-5-ニトロエチルベンジン	o-ジアニシジン
9	p-ニトロクロロベンゼン	m-トリジン
10	p-ニトロクロロベンゼン	3,3'-ジクロロベンジジン
11	2-クロロ-5-ニトロアニソール	p-フェニレンジアミン



## 製 品 (IV式の物質)

## 参考例番号

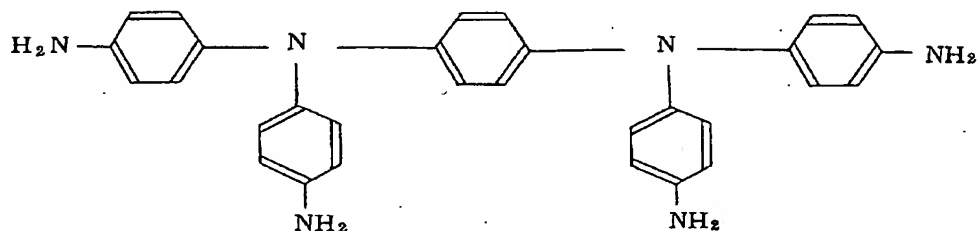
## IV の 物 質

- 3 参考例1の製品
- 4 N, N, N', N'-テトラキス(p-ニトロフェニル)-p-トルイレンジアミン
- 5 N, N, N', N'-テトラキス(o-クロロ-p-ニトロフェニル)-クロロ-p-フェニレンジアミン
- 6 N, N, N', N'-テトラキス(o-クロロ-p-ニトロフェニル)-ベンジジン
- 7 N, N, N', N'-テトラキス(o-メチル-p-ニトロフェニル)-o-トリジン
- 8 N, N, N', N'-テトラキス(o-エチル-p-ニトロフェニル)-o-ジアニジン
- 9 N, N, N', N'-テトラキス(p-ニトロフェニル)-メタトリジン
- 10 N, N, N', N'-テトラキス(p-ニトロフェニル)-3, 3'-ジクロロベンジジン
- 11 N, N, N', N'-テトラキス(o-メトキシ-p-ニトロフェニル)-p-フェニレンジアミン

## 参考例 1 2

※ ニル)-p-フェニレンジアミン

N, N, N', N'-テトラキス(p-アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン



29.6部(0.05モル)のN, N, N', N'-テトラキス(p-ニトロフェニル)-p-フェニレンジアミン(参考例1より)、1部のパラジウム含有炭素触媒(パラジウム10%)と100部のジメチルフォルムアミドとを水素化高圧釜中において、理論減圧の達成されるまで90℃で水素化を行う。次に混合物を濾過し濾液を300部の水中に注入する。その時分離する固体をエタノール-ジメチルフォルムアミド混合物から再結晶する★

★と、融点300℃以上の精製物約15部(収率64%)を得る。その分析値は次の通りである。

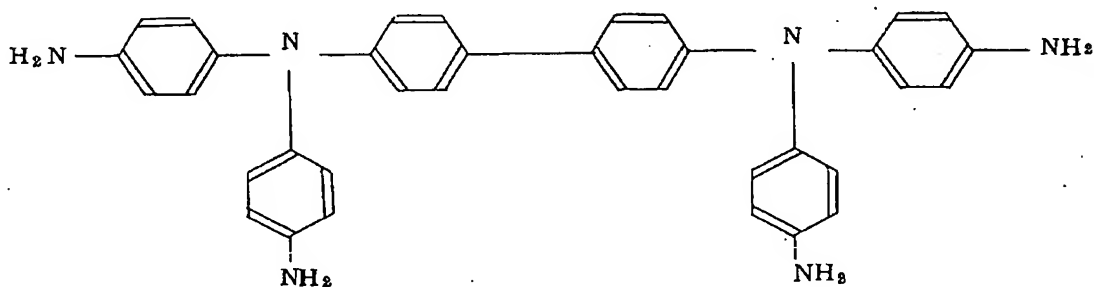
$C_{30}H_{28}N_6$  としての

計算値 C, 76.2; H, 5.97; N, 17.8

分析値 C, 76.1; H, 5.97; N, 17.8

## 参考例 1 3

N, N, N', N'-テトラキス(p-アミノフェニル)ベンジジン



24.0部(0.035モル)のN,N,N',N'-テトラキス(p-ニトロフェニル)ベンジジン(参考例2より)、1部のパラジウム含有炭素触媒(パラジウム10%)、100部のジメチルフォルムアミドを水素化高圧釜中において、理論減圧の達成に至るまで80℃で水素化を行い、混合物を濾過し濾液を300部の水に注ぐ。その時分離した固体をジメチルフォルムアミドとエタノールの混合液から再結晶すると、融点313~316℃の製品約1.2部(収率55%)を得る。分析※

値は次の通りである。

$C_{36}H_{32}N_6$  として

計算値 C, 78.8; H, 5.84; N, 15.3

分析値 C, 77.9; H, 5.90; N, 16.7

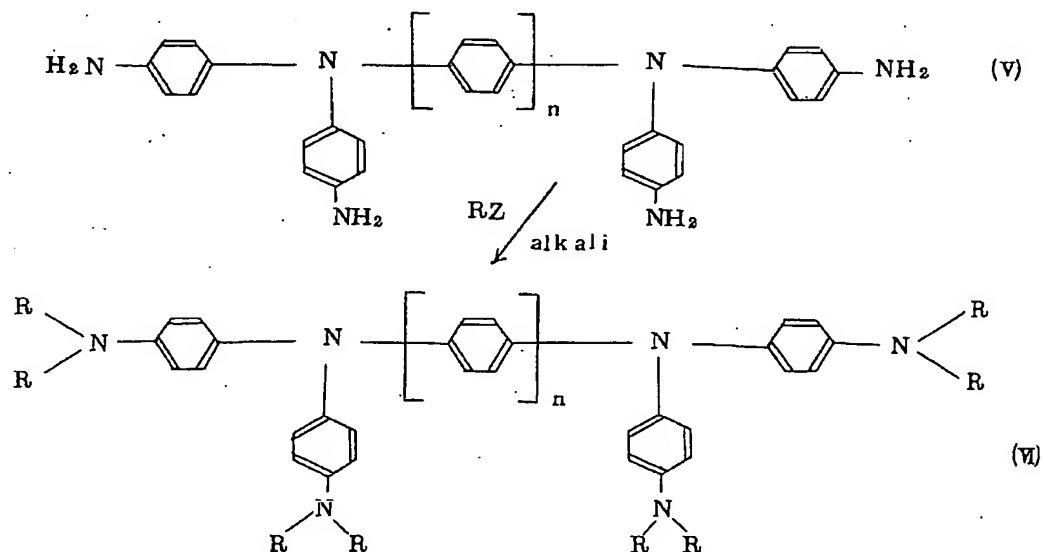
参考例 14~21

参考例4~11において得られた製品を参考例12~13のp-フェニレンジアミンまたはベンジジンの代用として使用し、参考例12~13と同様の処理を行うと次の第IV表に示す製品を得る。

第 IV 表

参考例番号	出発物質が製造された参考例番号	V式の製品
14	4	N,N,N',N'-テトラキス(p-アミノフェニル)-p-トルイレンジアミン
15	5	N,N,N',N'-テトラキス(o-クロロ-p-アミノフェニル)-o-クロロ-p-フェニレンジアミン
16	6	N,N,N',N'-テトラキス(o-クロロ-p-アミノフェニル)-ベンジジン
17	7	N,N,N',N'-テトラキス(o-メチル-p-アミノフェニル)-o-トリジン
18	8	N,N,N',N'-テトラキス(o-エチル-p-アミノフェニル)-o-ジアニジン
19	9	N,N,N',N'-テトラキス(p-アミノフェニル)-m-トリジン
20	10	N,N,N',N'-テトラキス(p-アミノフェニル-3,3'-ジクロロベンジジン)
21	11	N,N,N',N'-テトラキス(o-メトキシ-p-アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン

(V)式の化合物は、次に示す反応方式(C)に見らる ★導体に転化することができる。  
 るごとく、適当に置換されたN,N,N',N'-誘★ 反応方式 (C)



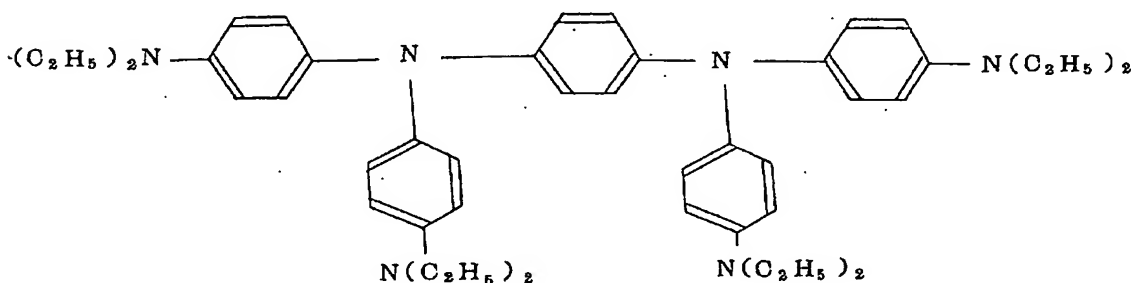
ここでRは低級アルキル基で、nは1または2の整数、R Zは無機酸のアルキルエステルを意味する。

(Ⅳ式)のアミノ化合物を、アセトン水溶液のような適当な溶媒にとかし反応試薬R Zと反応させる。このR Zで表わされる化合物は塩化メチル、ヨー化メチル、臭化プロピル、ヨー化ブチル、臭化ヘキシル、臭化オクチル、臭化ドデシルおよびその類型物のようなハロゲン化アルキルまたは硫酸メチル、硫酸エチルおよびその類型物のような硫酸アルキル、またはp-トルエンスルホン酸メチル

※ルのような芳香族スルホン酸アルキルである。また通常炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのようなアルカリまたはアルカリ性塩も使用される。反応物の量の割合と反応条件は、アミノ基にアルキル基が1個または2個導入されることを目途として定められる。その典型的な説明として次にいくつかの参考例を示す。

#### 参考例 22

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン。



14.2部(0.03モル)のN, N, N', N'-テトラキス(p-アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン(参考例12より得られる)を56.2部(0.36モル)のヨー化エチル、33.1部(0.24モル)の炭酸カリウムと共に200部の80%アセトン水溶液中で4時間還流させる。混合物を冷却後濾過し固形物を集めて水洗後乾燥し、ジメチルフォルムアミド-エタノール混合物から★

★再結晶すると融点214℃-215℃の黄緑色固体を得る。分析値は次の通りである。

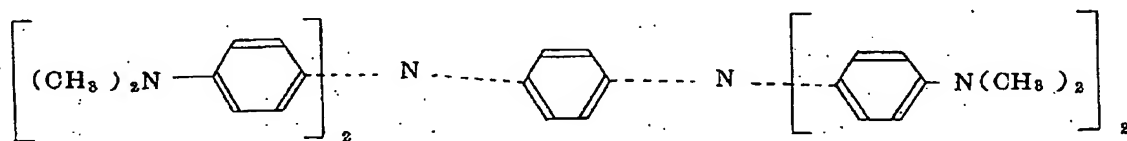
$C_{28}H_{44}N_8$  としての

計算値 C, 79.3; H, 8.7; N, 12.1

分析値 C, 79.2; H, 8.7; N, 12.0

#### 参考例 23

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジメチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン



参考例22における製造法においてヨウ化エチルの代用として等モル量ヨウ化メチルを用いると融点271℃-273℃の製品を得る。分析結果を次に示す。

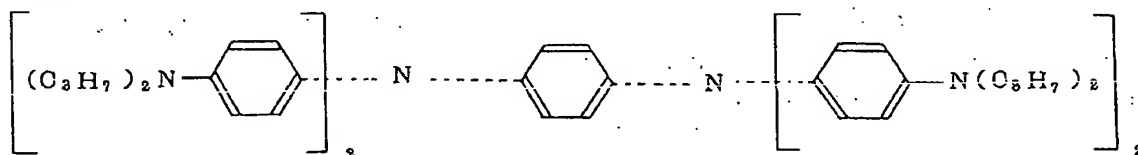
$C_{24}H_{36}N_8$  としての

計算値 C, 78.0; H, 7.5; N, 14.4

☆ 分析値 C, 77.2; H, 7.7; N, 14.5

#### 参考例 24

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-プロピルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン



参考例22の製造法において、ヨウ化エチルの代わりに等モル量のn-ヨウ化プロピルを使用すれば融点157℃-158℃の製品を得る。分析結果を次に示す。

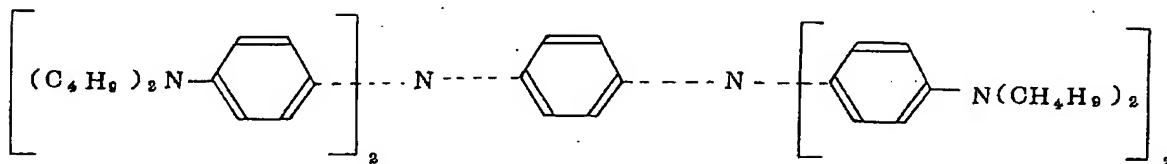
$C_{42}H_{52}N_6$  としての

計算値 C, 80.2; H, 9.5; N, 10.4 ※

※ 分析値 C, 80.0; H, 9.7; N, 10.9

参考例 25

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン



参考例22の製造法において、ヨウ化エチルの代わりに等モル量のn-ヨウ化ブチルを使用すれば融点92-94℃の製品を得る。分析結果は次のごとし。

$C_{62}H_{92}N_6$  としての

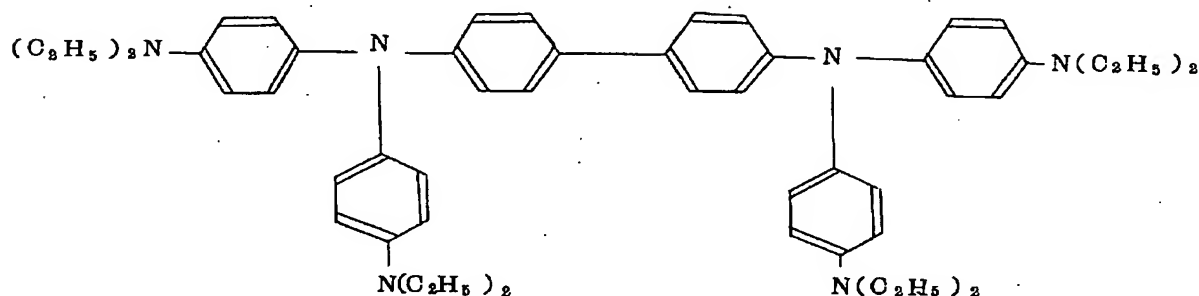
★ 計算値 C, 80.8; H, 10.1; N, 9.1

分析値 C, 81.1; H, 9.6; N, 9.3

参考例 26

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)ベンジジン

★



11.0部(0.02モル)のN, N, N', N'-テトラキス(p-アミノフェニル)ベンジジン(参考例13より得られる)と、37.4部(0.24モル)のヨウ化エチル、22.1部(0.16モル)の無水炭酸カリウムを160部の80%アセトン水溶液に加え、攪拌しつつ5時間還流させ混合物を冷却後濾過する。固体を水およびアセトンで洗浄して乾燥する。製品をジメチルフォルムアミドから再結晶すると融点213-214.5℃の固体9.5部(収率62%)を得る。分析値を次に示す。

$C_{58}H_{84}N_6$

理論値 C, 80.83; H, 8.29; N, 10.88

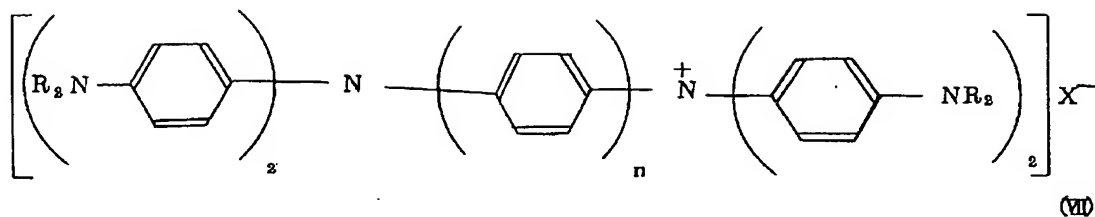
分析値 C, 78.21; H, 8.14; N, 11.49

(Ⅷ)式の化合物は次に酸化によつて求むる最終製品すなわちアミノ化合物の酸化によるアミニウム塩またはジイミニウム塩を得る。この酸化反応は有機溶媒中にて、適当な酸の銀塩とp-フェニレンジアミンまたはベンジジン化合物(Ⅷ式)を反

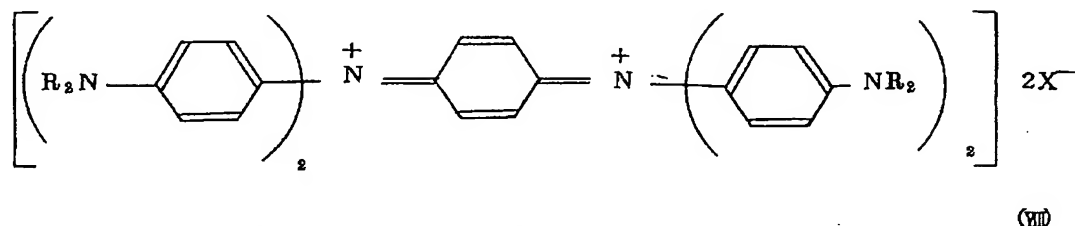
応させることによつて行われる。

ジメチルフォルムアミドはこの反応を行うための良い溶媒である。他にアセトンのようなものもこの溶媒として用い得る。銀塩として過塩素酸塩( $ClO_4^-$ )、フッ化ホウ素酸塩( $BF_4^-$ )、トリクロル酢酸塩( $CCl_3COO^-$ )、トリフルオロ酢酸塩( $CF_3COO^-$ )、ピクリン酸塩( $(NO_2)_3C_6H_2O^-$ )、ヘキサフルオロ砒酸塩( $AsF_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸塩( $SbF_6^-$ )、ベンゼンスルホン酸( $C_6H_5SO_3^-$ )、エタンスルホン酸塩( $C_2H_5SO_3^-$ )、磷酸塩( $PO_4^{3-}$ )硫酸塩( $SO_4^{2-}$ )塩化物( $Cl^-$ )のようなものが使用できる。

(Ⅷ)式の化合物の1つのアミノ基を酸化すると次のⅨ式に示すアミニウム化合物を得る。



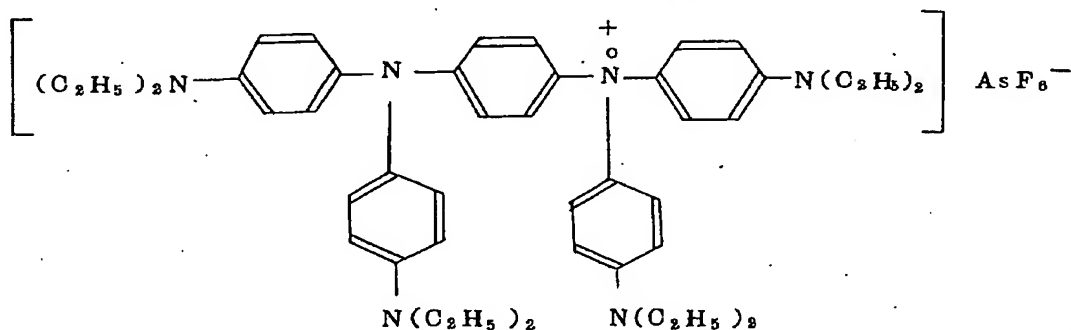
また2つのアミノ基を酸化すると次の(VIII)式に示すジイモニウム化合物を得る。



(VII)式(VIII)式において、Rは水素または炭素数1～12のアルキル基から選択したもので、nは1または2から選んだ整数で、Xは陰イオンである。次に示すいくつかの参考例はその典型的製造方法の説明である。

※ 参考例 27

ビス(p-ジエチルアミノフェニル)[N,N'-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-p-アミノフェニル]アミニウムのヘキサフルオロ砒酸塩

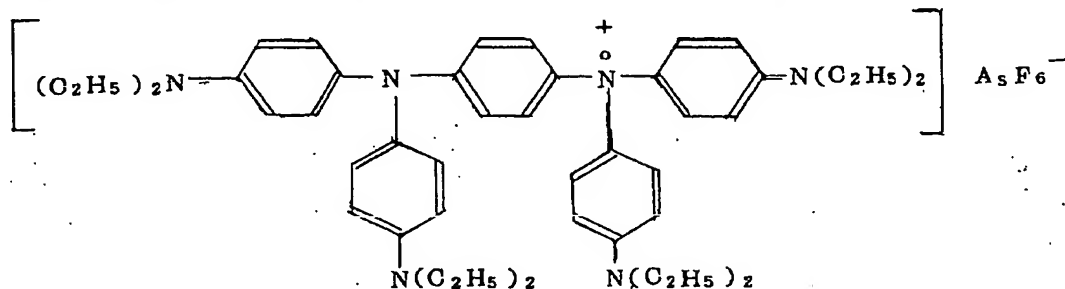


3.49部(0.005モル)のN,N,N',N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン(参考例22の製品)を2.5部の熱ジメチルフルオラムアミドに溶解した溶液に、1.49部(0.005モル)のヘキサフルオロ砒酸銀を2.5部のジメチルフルオラムアミドに溶解した溶液を加える。5時間攪拌後混合物を濾過し、濾液を350部のエーテルでうすめてドラ

イアイス-アセトン混合物中で冷却すると製品が分離する。製品は融点184℃-185℃の緑色固体で約3.5部に相当する。

参考例 28

ビス(p-ジエチルアミノフェニル)[N,N'-ビス(ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4'-アミノバイフェニル)]アミニウムのヘキサフルオロ砒酸塩

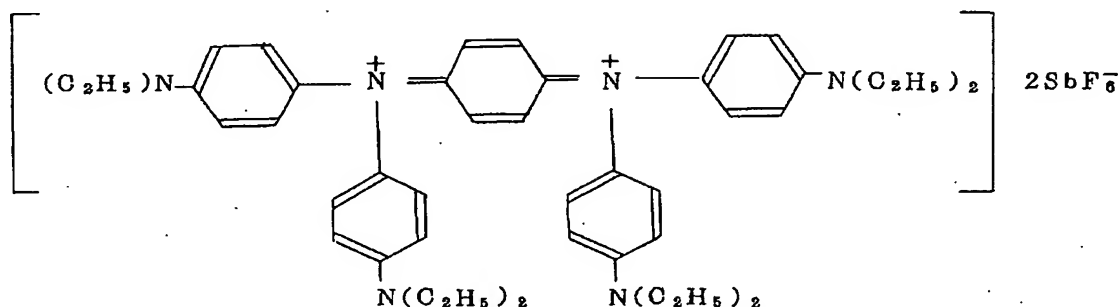


0.77部(0.001モル)のN,N,N',N'-  
テトラキス-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンジジン  
(参考例26の製品)を40部のアセトンに溶解  
し、0.30部(0.001モル)のヘキサフルオロ  
砒酸銀を5部のアセトンに溶解した溶液を撈拌し  
つつ滴加する。約5分間撈拌後混合物を濾過し、  
濾液を200部のエチルエーテルでうすめ、ドラ※

※イアيس-アセトンで冷却すると、0.71部の緑  
色固体が分離する。

#### 参考例 29

N,N,N',N'-テトラキス(p-ジエチルア  
ミノフェニル)-p-ベンゾキノノービス(イ  
モニウム)のヘキサフルオロアンチモン酸塩)

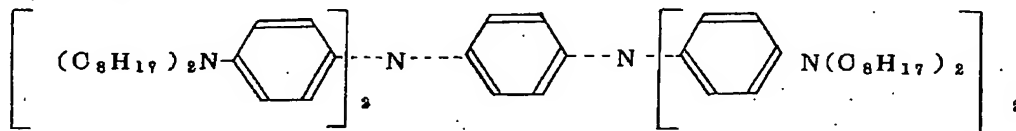


1.39部(0.002モル)のN,N,N',N'-  
テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-  
フェニレンジアミン(参考例22の製品)を  
20部のアセトン中に加え、これを撈拌しつつ  
1.38部(0.004モル)のヘキサフルオロアン  
チモン酸銀を加え1.5時間撈拌後、暗青色溶液を  
濾過し濾液を100部のエーテルでうすめる。液  
を冷却して生ずる固体を集めエーテル、石油エー  
テルで洗浄してから乾燥すると216℃までに分  
解しつつ溶融する製品2.1部を得る。

☆ 例式例式の化合物は、従前得られた化合物より  
も長波長の近赤外部を広い幅で吸収する。すなわ  
ち約1000~18000 mμの間に改善された  
吸収帯が存在する。またこの種の多くの化合物は、  
近赤外部のさらに短い波長範囲に、好適な吸収を  
有し、可視部に相当良い透過率を示す。

#### 参考例 30

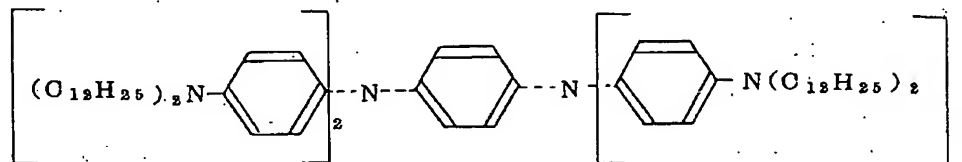
N,N,N',N'-テトラキス(p-ジオクチル  
アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン



参考例22の製造法において、ヨウ化エチルの  
代わりに等モル量のヨウ化オクチルを使用すれば、  
本製品を得る。

#### 参考例 31

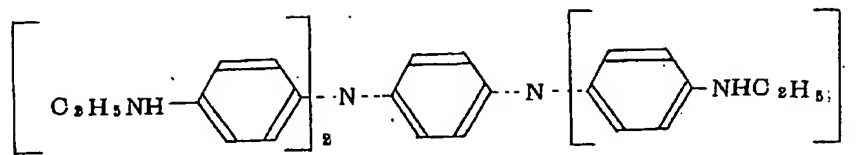
N,N,N',N'-テトラキス(p-ジドデシル  
アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン。



参考例22の製造法において、ヨウ化エチルの  
代わりに、等モル量の臭化ドデシルを使用するこ  
とによつて、本製品を得る。

#### 参考例 32

N,N,N',N'-テトラキス(p-エチルアミ  
ノフェニル)-p-フェニレンジアミン。

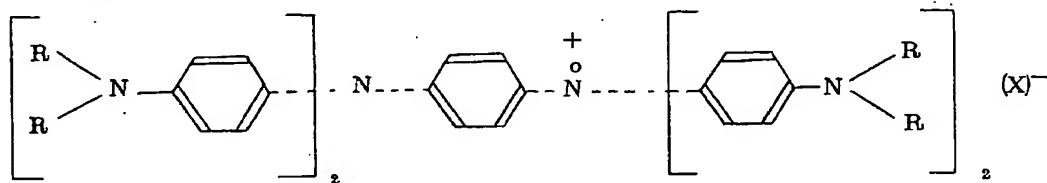


参考例 22 の製造法において、18.7 部 (0.12 モル) のヨウ化エチルと 16.6 部 (0.12 モル) の炭酸カリウムを使用すれば本製品を得る。

## 参考例 33

参考例 27 の製造法において、適当な N, N, \*

\* N, N'-テトラキス (p-ジアルキルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミンと適当な銀塩を使用することにより、次式によつて表わされる一連のアミニウム化合物を得ることができる。



	R	X	融 点 (°C)
a	CH <sub>3</sub>	AsF <sub>6</sub>	180-182
b	CH <sub>3</sub>	SbF <sub>6</sub>	184-185
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>	186-187
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	170-172
e	n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>(1)</sup>	AsF <sub>6</sub>	214-216
f	n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>(1)</sup>	SbF <sub>6</sub>	215-216
g	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	AsF <sub>6</sub>	170 <sup>(2)</sup>
h	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SbF <sub>6</sub>	175 <sup>(2)</sup>
i	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	SbF <sub>6</sub>	— <sup>(3)</sup>
j	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	SbF <sub>6</sub>	— <sup>(3)</sup>

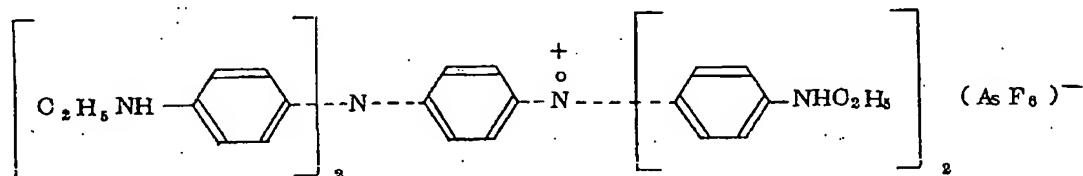
(註) (1) 濾液を等量のエタノールでうすめる

(2) 概 略 値

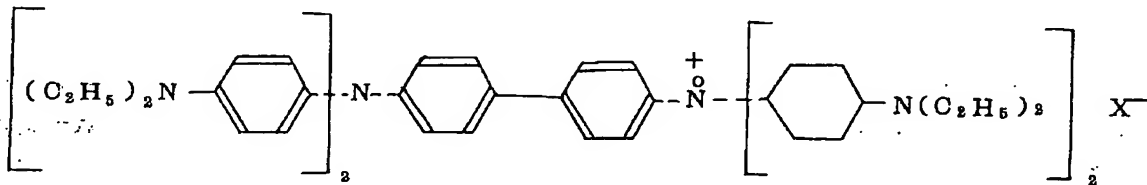
(3) 未 決 定

## 参考例 34

★ ビス (p-エチルアミノフェニル)-p-アミノフェニル [N, N'-★ ノフェニル] アミニウムのヘキサフルオロ酸塩



参考例27の製造法において、N,N,N',N'- $\text{C}_6\text{H}_4$ -3,3'-ジエチルアミノフェニル) (参考例32の製品)を使用することによつて本製品が得られる。  
 p-フェニレンジアミンの代わりに、これと等モル量のN,N,N',N'-テトラキス(p-エチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミン(参考例35)を次式に示すアミニウム塩化合物。



本化合物は参考例28の製造法において、ヘキサフルオロ砒酸銀の代わりに下に示す適当な銀塩を使用することによつて得られる。

化合物 X  
 a、  $\text{O}_2\text{O}_4$   
 b、  $\text{SbF}_6$

本発明で使用する塩類化合物の有機溶媒溶液の可視部および近赤外部(0.35~2.00 $\mu$ )における吸収曲線をタングステン光線と近赤外部用付属装置を備えた自記記録式分光光度計で測定した。得られた曲線から最大吸収波長( $\lambda_{\text{max}}$ )を決定した。また最大吸収波長における吸光度( $a_{\text{max}}$ )は吸収の程度の表現で、次式によつて計算し得る。

$$a_{\text{max}} = \frac{1}{bc} \log \frac{T_0}{T}$$

上式の諸記号の意味を次に示す。

a=吸光度  
 b=セルの厚さ(cm)  
 c=濃度(g/l)  
 T=溶液の透過度  
 $T_0$ =溶媒の透過度

$$\epsilon_{\text{max}} = \frac{M}{bc} \log \frac{T_0}{T} = Ma$$

上式で

$\epsilon$ =分子吸光度

M=溶質の分子量

従つて、 $\epsilon_{\text{max}}$ とは溶液1立中に1グラムモルを含む場合の吸光度であり、化合物の1グラムモルの吸収の尺度となる。 $\epsilon_{\text{max}}$ の値が大きければ吸収は大きい。

#### 実施例 1

化合物A~L(参考例27,28,33および35で得られたアミニウム塩)のアセトン溶液の可視部近赤外部吸収を波長0.35~2.00 $\mu$ の範囲において測定した結果を下表(第V表)に示す。N,N,N',N'-テトラキス(p-アミノフェニル)ベンジジン(参考例13)およびN,N,N',N'-テトラキス(p-アミノフェニル)-p-トリレンジアミン(参考例14)については近赤外※に2つの吸収極大がある。

表 V 表

化 合 物	最 大 吸 収		
	$\lambda(\text{m}\mu)$	a	$\epsilon$
A $\left[ \left( \text{C}_2\text{H}_5 \right)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}^+ - \left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \right]_2 \text{AsF}_6^-$	1450 930 414	20.9 23.5 22.2	18500 20800 19700
B $\left[ \left( \text{CH}_3 \right)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}^+ - \left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2 \text{AsF}_6^-$	1325 930 410	19.2 18.9 19.5	14900 14600 15100
O $\left[ \left( \text{OH} \right)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}^+ - \left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{OH})_2 \right]_2 \text{SbF}_6^-$	1310 970 410	15.6 16.0 16.4	12800 13100 13500



D	$\left[ \left( (C_2H_5)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(C_2H_5)_3 \right)_2 \right] \cdot SbF_6^-$	1450 930 414	8.7 21.3 19.3	17400 19900 18000
E	$\left[ \left( (C_2H_5)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(C_2H_5)_3 \right)_2 \right] \cdot BF_4^-$	1440 950 415	20.7 24.1 21.7	16200 18900 17000
F	$\left[ \left( (n-C_4H_9)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(n-C_4H_9)_3 \right)_2 \right] \cdot AsF_6^-$	1460 950 415	18.4 20.5 18.6	18400 20500 18600
G	$\left[ \left( (n-C_4H_9)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(n-C_4H_9)_3 \right)_2 \right] \cdot SbF_6^-$	1460 950 415	17.1 19.4 17.7	17900 20300 18500
H	$\left[ \left( (n-C_4H_9)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(n-C_4H_9)_3 \right)_2 \right] \cdot AsF_6^-$	1460 980 410	14.1 26.0 16.4	15700 28900 18200
I	$\left[ \left( (n-C_4H_9)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(n-C_4H_9)_3 \right)_2 \right] \cdot SbF_6^-$	1420 980 415	13.8 23.1 16.4	16000 26700 19000
J	$\left[ \left( (C_2H_5)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(C_2H_5)_3 \right)_2 \right] \cdot AsF_6^-$	1050 610(1) 400	31.9 3.3 24.8	30700 3200 23800
K	$\left[ \left( (C_2H_5)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(C_2H_5)_3 \right)_2 \right] \cdot O_2O_6^-$	1050 610 365	21.0 2.6 35.0	18300 2300 30500
L	$\left[ \left( (C_2H_5)_3N - \text{C}_6H_4 \right)_2 - N - \text{C}_6H_4 - \text{C}_6H_4 - N^+ \cdots \left( \text{C}_6H_4 - N(C_2H_5)_3 \right)_2 \right] \cdot SbF_6^-$	1055 600 365	24.1 2.6 31.6	24300 2600 31900

(註) (1)  $\lambda_{max}$  ではない。

#### 実施例 2

化合物 A を次の 3 種類の溶媒に溶かして吸収曲線を測定した結果を下に示す。

アセトン	$\lambda_{max}$	1470 $m\mu$	940 $m\mu$	414 $m\mu$
	$a_{max}$	21.5	23.9	22.7
メタノール	$\lambda_{max}$	1450 $m\mu$	950 $m\mu$	414 $m\mu$
	$a_{max}$	20.9	23.5	22.2
サリチル酸メチル	$\lambda_{max}$	1550 $m\mu$	910 $m\mu$	420 $m\mu$
	$a_{max}$	26.8	22.2	21.5

#### 実施例 3

化合物 A を樹脂のアセトン溶液に添加して硝子板上に流し、酢酸セルローズ主体のフィルムにしたものは、1450  $m\mu$  および 950  $m\mu$  に極大を有する強い近赤外吸収を示す。アトラス褪色試験器 (Atlas Fade-Ometer) によつて、添加物の光に対する安定度を検した。950  $m\mu$  の光に曝光前の吸光度を  $A_0$ 、T 時間曝光後の吸光度を  $A_T$  とすると添加物の残留率 (%) は次式

$$\text{残留率 (\%)} = A_T / A_0 \times 100$$

によつて計算できる。その結果は次のごとし。

褪色試験器曝光時間 添加物の残留率 (%)

5	99
15	93
20	86
30	79
40	73
50	69

#### 実施例 4

実施例 3 の酢酸セルローズの代わりにメタアクリル酸メチル樹脂を使用して化合物 A を樹脂フィルムに添加したものは、1450  $m\mu$  と 950  $m\mu$  に極大を有する強い近赤外吸収を示す。褪色試験の結果は次のごとし。

褪色試験器曝光時間 添加物残留率 (%)

5	95
15	33
20	20

#### 実施例 5

化合物Aをメタアクリル酸メチル樹脂粉末中に重量濃度0.10%になるように混じ加熱ロールミルで融かし、厚さ74ミルの薄板を圧力成形する。この薄板は次の数値が示すように可視部を十分に透過すると同時に近赤外部を遮断する。

波長 (mμ)	透過率 (%)
2000	20
1700	0
1000	0
825	0
800	1
700	21
530	57
445	0
400	0

#### 実施例 6

化合物Aが長時間加熱によつて如何に変化するかを、高沸点溶媒サリチル酸メチルを使用して試験した。製品をうすい溶液に作りこれを油浴中で種々の温度に保ち、残留率を分光法で測定した。

200℃		210℃	
加熱時間	残留率	加熱時間	残留率
5 (分)	96(%)	5 (分)	81(%)
8	94	8	59

#### 実施例 7

化合物Aを重量で0.32%になるようにメタアクリル酸メチル樹脂中に添加して、その熱安定性を検した。樹脂と添加物の混合物をアセトンに溶かし、硝子板上に流し、溶媒を除くために70℃

に数時間乾燥して得たフィルムの吸収を測定する。

この操作のような温和な熱処理では添加物は分解せぬものと推定される。このフィルムの一部を種々の温度の電熱板の間で圧力成形し得られた薄板の吸収を測定して、もとの流し込みフィルムの測定値と比較して、添加物の熱処理による損失率を計算すると次のごとくなる。

成形温度	損失率/分 (平均)
160℃	0または僅少 %
170	5
180	10
190	15
200	20
210	25
220	28
230	35

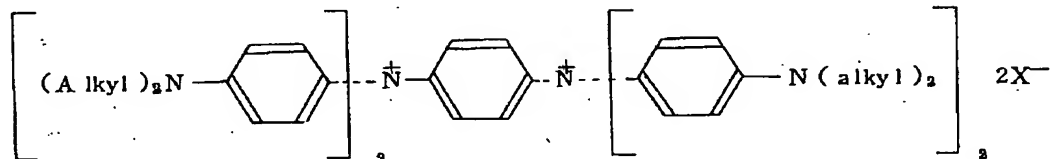
#### 参考例 36

N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノンジイモニウム・ヘキサフルオロ砒酸塩)

1.39部(0.002モル)のN, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミンを20部のアセトンに溶かし、0.004モルのヘキサフルオロ砒酸銀を加え1時間半搅拌する。生じた暗青色の溶液を濾過し濾液を100部のエーテルでうすめる。混合物を冷却し析出した固体を集めエーテル、石油エーテルで洗浄後乾燥すると2.1部の製品を得る。

本物質は170℃に至るまでに分解しつつ溶解する。

#### 参考例 37



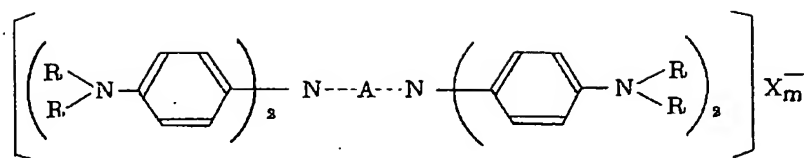
上式に示す一連のp-ベンゾキノンジイモニウム塩は参考例36の製造法において、適当なN, N, N', N'-テトラキス(p-ジアルキルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミンと適当な銀塩を使用することによつて製造される。次にそのようにして製造し得る置換化合物の置換基の例を示す。

化合物	アルキル基	x
a	CH <sub>3</sub>	AsF <sub>6</sub>

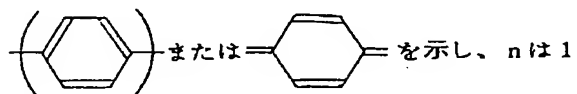
b	CH <sub>3</sub>	SbF <sub>6</sub>
c	n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	BF <sub>4</sub>
d	n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	SbF <sub>6</sub>
e	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	AsF <sub>6</sub>
f	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	SbF <sub>6</sub>
g	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	AsF <sub>6</sub>

#### 特許請求の範囲

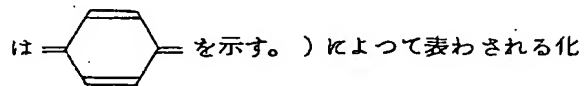
1 一般式



(式中Rは水素または低級アルキル基、Xはヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、フッ化ホウ素酸イオンおよび過塩素酸イオンより成る群から選ばれる陰イオンであり、 $m$ は0または1, 2の整数である。Aは



または2の整数であり、 $m$ が2である場合にはA



合物を有効成分として含有する赤外線吸収剤。

(第2産業部門)

正 誤 表 (昭和45年10月19日発行)

公 告 番 号	分 類	個 所	誤	正
昭 41- 5622	16 E 431 (30 B 4)	出願日	昭 3 8 . 7 . 2 9	昭 3 9 . 7 . 2 9
昭 41- 6585	16 E 38 (30 B 4) (30 C 2) (16 E 431) (16 E 451.1)	本文第1頁 右段第17 行	1, 3-ジオクラソン核 の	1, 3-ジオクソラン核 の
昭 41-17652	24 F 0 (24 C 01)	本文第1頁 左段下から 2行目	末端にもつポリエステル に分子内に	末端にもつポリエステル ないしはポリオールに分 子内に
昭 42- 2052	16 B 22	本文第1頁 右段第26 行	~10重量部~	~1.0重量部~
昭 42-22211	12 B 111	本文第2頁 右段第9行	これら $\int_0^1 i^n dt (n \neq 1)$	これから $\int_0^1 i^n dt (n \neq 1)$
昭 42-22856	12 A 41 (12 A 12)	出願日	昭 3 4 . 5 . 2 6	昭 3 9 . 5 . 2 6
"	"	代理人弁理 士	浅岡菊五郎 外5名	鈴江武彦 外3名
"	"	本文第2頁 左段下から 18行目	~3%	~30%
昭 43- 8443	16 B 21 (16 B 210.11) (13 F 1) (25 A 12) (26 B 011) (26 B 11) (16 A 014)	本文第1頁 左段末行及 び本文第4 頁右段第5 行	1.5 モル	15 モル
昭 43-13987	16 B 52 (16 B 011.2) (13 F 12)	昭 43-560 (2-2291) 正誤表中 分類(目次 も)	26 B 52 (16 B 011.2) (13 F 12)	16 B 52 (16 B 011.2) (13 F 12)
昭 43-17066	10 J 131 (10 A 21)	発明者	一名脱落	ジャン・セラダ メキシコ国エヌエル・モ ンテレーコロニア・デル バレ・オリノコ105テ イテ
昭 43-25335	13 C 11 (25 A 1) (16 C 31) (25 H 09) (48 D 9) (25 N 231) (25 J 0) (21 B 3) (24 B 4) (116 B 01) (103 B 6) (104 A 5)	出願人住所	アメリカ合衆国ニュージ ヤージー州タウンシップ ・オブ・ウエイン・バー ダン・アウエイヌ	アメリカ合衆国ニュージ ヤージー州ウエイン